

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001079980
PUBLICATION DATE : 27-03-01

APPLICATION DATE : 17-09-99
APPLICATION NUMBER : 11264234

APPLICANT : KURAOKA KOUJI;

INVENTOR : KURAOKA KOUJI;

INT.CL. : B32B 9/00 B05D 5/06 B05D 7/04 B05D 7/24 C08J 5/18 C08J 7/04 // C08L101:00

TITLE : SURFACE HARD TRANSPARENT SHEET AND ITS MANUFACTURE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface hard transparent sheet which has a high hardness, a high transparency and surface toughness and is excellent in tenacious bending property (crack and exfoliation phenomena), and its manufacture.

SOLUTION: A surface hard transparent sheet is provided by covering a transparent substrate by a silicon dioxide thin film containing polyethylene glycol, and a hydrosol solution provided by adding polyethylene glycol to at least one kind of multifunctional alkoxysilane selected from a group comprising tertraalkoxysilane and trialkoxysilane is applied to a transparent substrate, and heated.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-79980
(P2001-79980A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(5) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	Z 4 D 0 7 6
B 0 5 D 5/06		B 0 5 D 5/06	C 4 F 0 0 6
7/04		7/04	4 F 0 7 1
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 B 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-264234

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町跡所1番地

(74) 上記1名の代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面硬質透明シートとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高硬度、高い透明度、表面強靱で耐屈曲性（亀裂と剥離現象）に優れる表面硬質透明シート及びその製造方法を提供する

【解決手段】 透明な基体にポリエチレングリコールを含有する二酸化珪素薄膜を被覆してなる表面硬質透明シート；テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能アルコキシシランにポリエチレングリコールを添加してなるヒドロゾル液を透明な基体に塗布し、加熱することを特徴とする表面硬質透明シートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明な基体にポリエチレングリコールを含有する二酸化ケイ素薄膜を被覆してなる表面硬質透明シート。

【請求項2】テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能アルコキシシランにポリエチレングリコールを添加してなるヒドロゾル液を透明な基体に塗布し、加熱することを特徴とする表面硬質透明シートの製造方法。

【請求項3】多官能アルコキシシランがテトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランを含有することを特徴とする請求項2に記載の表面硬質透明シートの製造方法。

【請求項4】前記ポリエチレングリコールが分子量300～10000である請求項2又は3に記載の表面硬質透明シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面硬質透明シートとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明樹脂フィルムの表面を硬質化した、表面硬質透明フィルム（通称ハードコートフィルムと言い、以下「HCフィルム」と呼ぶ）は、種々の用途に使われている。要求される硬質特性は用途に応じて変わり、硬度の向上は勿論であるが、その他に透明性、耐久性（耐摩耗性、耐クラック性、フィルム基板との密着性等）においてより厳しい要求がよせられている。これまでに硬質化の手段としては、一般に熱硬化又は紫外線硬化性のアクリル系、エポキシ系、ウレタン系又はシリコン系の樹脂がコーティングされている。これらの樹脂による硬化フィルムは例えば、パソコン等の入力機器であるタッチパネル用フィルム基板として使用されているが、しかしより高い透明性を求められると、自ずから限界があるのでそれに答えられなくなっていることと、特に携帯型の情報端末機器のタッチパネルでは、ペン入力方式のタッチパネルが多くなっており、該基板フィルムにより強い印圧が加わるために、これら樹脂によるHCフィルムでは満足されなくなっている。

【0003】より高い透明性とより高い硬度を目的にした手段としたものに二酸化ケイ素の薄膜を設ける方法がある。この具体的方法は二酸化ケイ素を蒸着する方法、二酸化ケイ素を前記樹脂に分散させる方法、ポリシラザンを化学的に分解して二酸化ケイ素膜を形成する方法、トリ又はテトラアルコキシシランを使ってゾルーゲル法によって二酸化ケイ素に変えて膜を形成する方法、更にこれにコロイダルシリカを添加して同様にゾルーゲル法によってシリカ粉体を含有する二酸化ケイ素膜を形成する方法がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法は、別の問題が発生している。基体が樹脂フィルムである場合に、密着力が十分でないこと、あまりにも硬度が高くなるために、屈曲して使用するような場合に亀裂が入り易いこと。更に温度変化によって該フィルム自体が伸縮して、その結果亀裂とか剥離といった現象が発生し易いこと等である。亀裂については、極めて微細でも、一挙に透明性の低下に繋がる。

【0005】本発明は、高硬度、高い透明度、耐屈曲性（亀裂と剥離現象）、より表面強靱であるシート及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の1.～4.に関する。

1. 透明な基体にポリエチレングリコールを含有する二酸化ケイ素薄膜を被覆してなる表面硬質透明シート。
2. テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能アルコキシシランにポリエチレングリコールを添加してなるヒドロゾル液を透明な基体に塗布し、加熱することを特徴とする表面硬質透明シートの製造方法。
3. 多官能アルコキシシランがテトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランを含有することを特徴とする請求項2に記載の表面硬質透明シートの製造方法。
4. 前記ポリエチレングリコールが分子量300～10000である請求項2又は3に記載の表面硬質透明シートの製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、二酸化ケイ素薄膜が適用される基体の材質としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、非晶性環状ポリオレフィン、ポリメチルメタアクリレート、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、脂肪族ポリアミド、ポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂、エポキシ系、アクリル系、シリコン系などの熱硬化性樹脂、ガラス板などが挙げられる。

【0008】好ましい基体の厚みは、0.05～1mm程度である。基体は透明であるのが好ましく、その全光線透過率は80%以上である。

【0009】本発明の表面硬質透明シートは、柔軟な薄いフィルム状から、さらには硬質の厚い板状を含む上位概念として定義される。

【0010】本発明は、二酸化ケイ素薄膜に特にポリエチレングリコール（以下PEGと略す）が分散していることに特徴があるが、これにより基体が樹脂シートでも前記の問題は解決することになる。特にPEGが選択される理由は次の通りである。

【0011】PEGは水溶性であることで極めて良好な親和性をもって分子的レベルで分散した二酸化ケイ素膜

になる。この分子的分散状態になることで、より少量のPEGの混合量で大きな効果を発現することにもなる。また、PEG自身も極めて透明性の高いものであることで、本来極めて高い透明性にある二酸化ケイ素膜の透明性を損なうこともなくそのまま維持できること、更にPEGが存在することで該樹脂シートなどの基体との密着もよくなる利点がある。

【0012】尚、水溶性と言う点では、例えばPVA、水溶性のナイロンとかポリウレタン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸のナトリウム塩等多数あるが、いずれもこれらの分散する二酸化ケイ素薄膜では、前記のすべての問題がバランス良く解決できない。PEGは二酸化ケイ素との間で特異的作用効果をもたらすと言える。

【0013】PEGは、分子量の増大とともに水溶性は低下するので好ましい上限がある。この上限はせいぜい40℃程度以下の温度で溶解する分子量を有するPEGで、これは15000、好ましくは10000である。一方、分子量の下限は、分子量が小さくなると水溶性はより一層高くなるが、あまりにも小さいと二酸化ケイ素薄膜面からブリードアウトしてくる傾向が見られる。この傾向を効果的に防止するためには300、好ましくは400とするのがよい。

【0014】本発明によるポリエチレングリコールを含む二酸化ケイ素膜自身の透明性は、ガラス板のそれ（全光線透過率95～97%程度）よりも1～3%程度は低い、前記樹脂基体よりもはるかに高い。従って、これが被覆されたシートは、該基体自身の透明性よりも悪くなることはなく、より高い透明性を得ることができる。

【0015】また、表面硬度は、ガラス板（一般に9H前後）に比較して低いが、該樹脂基体よりもはるかに高く、従ってこれが被覆されたシートは該基体よりも1～3Hは高くなる。

【0016】尚、ガラス板に例えば後述する実施例1又は2のヒドロゾル（HC-1、-2）をコーティングし、加熱して被覆したシートの表面硬度は6～7Hである。

【0017】次に製造手段について説明する。

【0018】該手段には、例えばシリカゾルに所定量のPEGを添加し分散させこれを基体にコーティングし、熱乾燥する方法とか、所定量のPEGを含む多官能アルコキシシランゾルを基体にコーティングし、熱乾燥する方法等本発明の課題を効率的に達成する方法であればいかなる方法でもよい。しかしその方法の中でも、特に前記所定量のPEGを含む多官能アルコキシシランヒドロゾルを基体にコーティングし、熱乾燥する方法がより効果的な方法である。以下該方法について説明する。

【0019】まず多官能アルコキシシランはアルコキシ基が3～4個ケイ素に結合した化合物で、加水分解し、重合して $-OSiO-$ で繋がれた高分子量（網状）Si

O₂体になるものである。

【0020】具体的にはまずトリアルコキシシランでは、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリisooプロポキシシラン、トリセブトキシシラン等の炭素数1～4のアルコキシ基でトリ置換されたシランが挙げられる。ここで残る1つの置換基は、水素、メチル、エチルなどの炭素数1～4の低級アルキル基、フェニル基などの芳香族基が挙げられるが、メチル、エチル、フェニル等の有機基が好ましい。これは樹脂シートとの親和性がよくなりコーティングし易くなる傾向があるからである。

【0021】テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラisooプロポキシシラン、テトラセブトキシシラン等の炭素数1～4のアルコキシ基でテトラ置換されたシランが挙げられる。

【0022】これらトリないしテトラアルコキシシランによる、より高い硬度の二酸化ケイ素膜の形成は、テトラアルコキシシランが好ましいが、より安定した状態で再現性良く、良質の該膜を形成できるのは、テトラアルコキシシランとトリアルコキシシランが併用された場合である。

【0023】被覆する基体は、主として透明性の高い熱可塑又は熱硬化の樹脂によるフィルム、又は板状物のシート状物でありその種類は問わず一般に知られているものである。勿論ガラス板でもよいが、本発明は樹脂シートを使うのが好ましい。

【0024】コーティングは次のように行う。

【0025】まず前記テトラアルコキシシラン及び／又はトリアルコキシシランにアルコール（エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等）と水の混合溶媒を添加する。この時PEGも添加するが同時に添加しても良く、或いは予め水及び／又はアルコールに溶解しておいてもよい。

【0026】PEGの添加量は、該多官能アルコキシシランの全量に対して、5～30重量%、好ましくは10～20重量%の範囲である。これはこの添加量が少な過ぎると、たとえ前記分子量範囲にあっても、樹脂シートとの密着が低下し、また時間の経過につれて二酸化ケイ素膜に亀裂が発生しやすい傾向になる。逆に添加量が多過ぎると二酸化ケイ素膜の硬度が低下傾向になるからである。

【0027】該アルコールと水の添加により該シランは、若干加水分解もするが実質的にはゲルまで進行せずに、ヒドロゾルを形成する。効率的にゾルから二酸化ケイ素膜に変えるためには、水の量は該シラン1モルに対して1～4、5モル程度、好ましくは2～4モル、アルコールは5～40モル程度、好ましくは10～30モルにするのがよい。ここで水の量が2～4モルが好ましい

のは、次のような理由による。水は加水分解反応を左右し、これによる該膜の品質に影響を及ぼし易い。つまりモル量が多すぎると膜が多孔質化して緻密性が失われ、逆にモル量が多すぎると、反応速度が遅くなったり、未反応物が残りやすくなり、硬度の面でよくない結果になると言うことからである。アルコールのモル量は直接該反応に係わるものでないので厳しくはないが、多すぎると反応速度が遅くなったり、コーティング厚みが薄くなるといったことである。

【0028】テトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとの混合シランを使う場合は、モル比で9:1~5:5、好ましくは8:2~6:4。このモル比関係は、二酸化ケイ素膜の膜硬度の低下は防止しつつ、経時による亀裂の発生の危険性をより一層なくし、且つ樹脂シートとの密着性をより高めようとするところからである。つまりテトラアルコキシシランは高い膜硬度の発現に作用し、トリアルコキシシランは、膜に亀裂の発生防止と密着性とに作用することをPEGの存在下で相乗的に発現するために好ましく設定されたモル比である。

【0029】前記所定の成分と量とが混合されるとヒドロゾル液となり、これを樹脂シートにまず常温でコーティング（一般に知られるコーティング手段でよい）する。常温に所定時間放置することで強靱な二酸化ケイ素膜に変化し密着されるが、この変化を加速し、より強固な膜にする為に加熱（例えば5.0~15.0℃前後）することが好ましい。

【0030】尚、前記ヒドロゾル液中に前記加水分解反応を促進するために、一般に使用される酸触媒（塩酸、硫酸、酢酸等）はあえて添加しなくても良いが、より安定した性能、品質の二酸化ケイ素膜を再現性良く形成するためには添加した方がよい。添加する場合には、その量は該シラン1モルに対して、0.01モル程度である。

【0031】二酸化ケイ素膜の厚さは、あまりに薄いと必要な表面硬度が得難く、逆にあまりに厚いと特に大きな屈曲で、多数回の反復で亀裂がでやすくなる。このことから0.2~1μm程度、好ましくは0.3~0.6μmにするのがよい。

【0032】尚、PEGによる作用効果は前記の通りであるが、実際の添加に際してはこれら作用効果に対して、PEGの分子量とそれに対する添加量とのバランスによっても効果上に若干の差が発生するのでこの点も含めて、入念に事前検討し最適条件を設定することが好ましい。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

＜実施例1＞テトラエトキシシラン1モルに対して、蒸留水4モル及びエタノール10モルとを混合し溶解してヒドロゾル液を調製した。

【0034】一方、分子量670のPEGを該シランに対して10重量%になるように採取し、これに該エタノールの同量（10モル）を混合して溶解し、PEGアルコール溶液の全部を先のヒドロゾル溶液に加えて十分攪拌しつつ溶解してコーティング用ヒドロゾル液（HC-1液）を調製した。

【0035】次に膜厚125μmの透明PETフィルム（ポリエチレンテレフタレート）（全光線透過率87%）（表面硬度2H）を樹脂シートとして前記HC-1液をスピンコーティング法により1000rpm、20秒間塗布した。塗布後1時間常温に放置した後、100℃で10時間加熱した。形成された膜面は、ガラス面と変わらず滑り易く平滑であった。その膜厚は0.4μm、表面硬度は3~4H、全光線透過率89.1%であった。

【0036】又拡大顕微鏡で500倍率で観測したが亀裂は一切観察されなかった。そして120°に折曲げることを繰り返し行い亀裂、剥離をテストした。その結果7回目で微少な亀裂が散見されたが、しかし剥離することとはなかった。

＜実施例2＞テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エタノール、蒸留水、塩酸（酸触媒）をモル比で各々0.8:0.2:10:4:0.01の割合で混合し、1時間攪拌して、ヒドロゾル液を得た。これとは別に、テトラエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの合計重量に対して、分子量1000のPEG5重量%を、先のエタノールと同量のエタノール（10モル）に添加し攪拌して溶解し、これを先のヒドロゾル液と合わせて攪拌混合して、コーティング用ヒドロゾル液（HC-2）を得た。

【0037】そしてこのHC-2を用いて実施例1同様に、PETフィルムにスピンコーティングし、常温乾燥、加熱乾燥した。形成された膜面は、ガラス面と変わらず滑り易く平滑であった。その膜厚は0.5μm、表面硬度は3H、全光線透過率88.5%であった。

【0038】更に拡大顕微鏡で500倍率で観測したが亀裂らしきものは一切観察されなかった。そして更に実施例1と同様条件で折曲げと剥離をテストした。その結果13回目で微少な亀裂が散見され始めたが、しかし剥離することはその亀裂の部分でもなかった。

＜比較例1＞実施例2において、PEGを添加しない以外は同一条件にてPETフィルムにコーティングし二酸化ケイ素膜を被覆した。一見表面状態は全く差は見られなかったが、拡大顕微鏡で観察すると、極めて微細な亀裂であるが散見された。又実施例1と同様に折曲げと剥離のテストを行った。その結果初回から亀裂が広がり、3回目ではその亀裂の部分の部分が剥れ出した。

＜比較例2＞実施例1において、PEGに替えてケン化度85のPVA（ポリビニルアルコール）を用いて、まずこれを予め調製しておいた4モルの蒸留水と20モル

のエタノールとの混合液に、10重量%になるように添加し30°Cで攪拌しつつ溶解した。そしてこのPVA溶液に1モルのテトラエトキシシランを添加し十分攪拌混合して溶液として得た。これをコーティング用ヒドロゾル液として、実施例1と同様にPETフィルムにコーティングし、熱乾燥して二酸化ケイ素膜を被覆した。形成された膜面の平滑さは、実施例1よりも若干粗面を呈していた。そして膜厚は0.5 μ m、表面硬度は3H、全光線透過率80.5%であった。

【0039】更に拡大顕微鏡で500倍率で観測したが亀裂らしきものは観察されなかったが、実施例1と同様

条件での折曲げと剥離とのテストでは、2回目で微少な亀裂が散見され始め、5回ではその亀裂が更に大きくなりその部分で剥離が始まった。

【0040】尚、各例で言う表面硬度はJIS-K5400の方法で測定した鉛筆硬度である。

【0041】

【発明の効果】基本の樹脂シートよりも高い表面硬度と透明性、更には耐屈曲性(亀裂と剥離現象)にも優れた表面硬質透明シートが得られるようになったことで、より多くの用途に利用が可能になった。とりわけペン入力式タッチパネル基板に有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C08J 7/04
// C08L 101:00

FI (参考)
C08J 7/04 M

(71)出願人 599132133
矢澤 哲夫
大阪府豊能郡豊能町新光風台4丁目1番3号

(72)発明者 蔵岡 孝治
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(71)出願人 599132144
蔵岡 孝治
大阪府池田市五月丘2丁目7-12-503

Fターム(参考) 4D075 BB21Z DA04 EA06 EA12
EA43 EB02

(74)上記2名の代理人 100065215
弁理士 三枝 英二

4F006 AA12 AA19 AA22 AA34 AA35
AA36 AA38 AA40 AA42 AB32
AB39 BA02 CA05

(72)発明者 岡本 俊紀
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

4F071 AA01 AA14 AA29 AA31 AA33
AA42 AA43 AA48 AA50 AA51A
AA54 AA62 AA64 AA67 AC16A
AF22 AF30 AH19 BA02 BB02
BC01 BC02

(72)発明者 矢澤 哲夫
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

4F100 AA20B AH02B AK42 AT00A
BA02 EH46 EJ42 GB41 JK12
JK12B JM02B JN01 JN01A